

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-206678

(43)Date of publication of application : 01.12.1983

(51)Int.Cl.

C09K 11/475  
// C09K 11/24  
G21K 4/00

(21)Application number : 57-089875

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1982

(72)Inventor : UMEMOTO CHIYUKI  
TAKAHASHI KENJI

## (54) FLUORESCENT MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a barium halide fluoride fluorescent material doped with bivalent europium, represented by a specific formula wherein a part of barium is substituted with an alkali metal and a trivalent metal, and having remarkably increased luminance of the instantaneous light emission caused by the irradiation with X-ray, etc.

CONSTITUTION: The objective fluorescent material represented by the formula [M is an alkali metal selected from Li, Na, K, Rb and Cs (preferably Li, Na or Cs); L is a trivalent metal selected from Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, In and Tl (preferably Sc, Y, La, Gd, or Lu); X is a halogen selected from Cl, Br and I;  $10^{-2} \leq x \leq 0.5$ ;  $0 \leq y \leq 0.1$  (preferably  $10^{-2} \leq x \leq 0.2$  and  $10^{-5} \leq y \leq 10^{-2}$ )] wherein a part of barium is substituted with an alkali metal or a trivalent metal.

EFFECT: High luminance of stimulated luminescence when irradiated with radiation and then excited with electromagnetic wave of 450W800nm wavelength.

B a r i u m   h a l i d e   f l u o r i d e

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

Best Available Copy

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—206678

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/475  
// C 09 K 11/24  
G 21 K 4/00

識別記号

庁内整理番号  
6683—4H  
6683—4H  
8204—2G

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月1日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 蛍光体

⑯ 特 願 昭57—89875

⑰ 出 願 昭57(1982)5月28日

⑱ 発 明 者 梅本千之  
神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

⑲ 発 明 者 高橋健治

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川泰男

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体

2. 特許請求の範囲

1. 組成式 (I) :



(ただし、Mは、Li、Na、K、Rb、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし；Lは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga、In、およびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属を表わし；Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし；そして、xは、 $10^{-2} \leq x \leq 0$ 、5、yは、 $0 < y \leq 0.1$ なる条件を満たす数値である)

で表わされるバリウムの一部がアルカリ金属および三価金属で置換された二価ユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体。

2. 組成式 (I) におけるxおよびyが、それぞれ、 $10^{-2} \leq x \leq 0.2$ 、および、 $10^{-2} \leq y \leq 10^{-2}$ なる条件を満たす数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式 (I) におけるMが、Li、Na、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の蛍光体。

4. 組成式 (I) におけるLが、Sc、Y、La、Gd、およびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載の蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

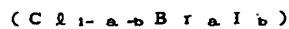
本発明は、二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化合物蛍光体に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価ユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体の改良に関するものである。

従来、アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物蛍光体の一つとして二価のユーロピウムで賦活した弗

化ハロゲン化バリウム蛍光体がよく知られている。この蛍光体はX線などの放射線で励起すると、390nm付近に発光極大を有する近紫外発光を示し、また、X線などの放射線に対する吸収効率も高いことから、特に放射線増感紙用の蛍光体として実用に供されている。

上記のような優れた特性を有する弗化ハロゲン化バリウム蛍光体については、その特性をさらに向上させる目的で、その改良が提案されている。

たとえば、特公昭51-28591号公報は、二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体において、母体を構成するバリウムの一部を、他の特定のアルカリ土類金属で置換した放射線増感紙（増感スクリーン）用の蛍光体を開示している。上記の公報によれば、その蛍光体の組成式は、



（式中のa, b, p, x及びyは $y \leq 0.20$ ,  $x+y+p \leq 1$ ,  $a+b \leq 1$ 及び $0.001 \leq$

1つであり、x, yおよびaはそれぞれ $0 < x+y \leq 0.6$ ,  $xy \approx 0$ および $10^{-3} \leq a \leq 5 \times 10^{-3}$ なる条件を満たす数である。）

で表わされる。

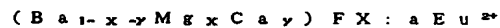
ところで、蛍光体を、特に医療診断を目的とするX線写真撮影などの放射線写真撮影用の放射線増感紙に用いる場合には、人体の被曝線量を極力少なくするために、その蛍光体は、瞬時発光の発光輝度ができる限り高いことが望まれる。また同様に、蛍光体を輝度性蛍光体として放射線像変換パネルに用いる場合にも、人体の被曝線量を軽減させる必要から、輝度性発光の発光輝度が、できる限り高いことが望まれる。従って、放射線増感紙あるいは放射線像変換パネルに使用される蛍光体については、それぞれの用途において、瞬時発光の発光輝度あるいは輝度性発光の発光輝度を、可能な限り向上させる技術の開発が望まれている。ただし、上記のように放射線の照射対象が特に人体である場合には、瞬時発光の発光輝度あるいは輝度性発光の発光輝度の向上の程度は、たとえ飛躍的

$p \leq 0.20$ なる値を示す)

で表わされる。

また、二価のユーロビウムで賦活した弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、X線などの放射線の照射を受けてそのエネルギーを吸収した後、450~800nmの波長領域の電磁波の照射を受けると近紫外発光を示すことも見出されている。すなわち、二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は輝度性発光を示すことも知られており、近年においては、その輝度性を利用する放射線像変換パネル用の蛍光体としても注目されている。

たとえば、特開昭55-12143号公報は、二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体において、母体を構成するバリウムの一部を、他の特定のアルカリ土類金属で置換した放射線像変換パネル用の蛍光体を開示している。該公報によれば、その組成式は、



（但し、XはBrおよびClの中の少なくとも

でなくとも、人体に与える影響を考えると大きな意味があるといえるため、その発光輝度の向上を目的として多くの研究が行なわれている。

本発明は、上記のような理由に基づき、放射線で励起した時の瞬時発光の発光輝度、特にX線励起下での発光輝度が、上記のような公知の蛍光体よりも高い二価ユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、X線などの放射線を照射したのち、450~800nmの波長領域の電磁波で励起した時に発光輝度の高い輝度性発光を示す二価ユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体を提供することもその目的とするものである。

これらの目的は、二価のユーロビウムで賦活した弗化ハロゲン化バリウム蛍光体( $BaFX : Eu^{2+}$ ; ただし、Xは、Cl, Br, およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンである)において、母体構成成分の一つであるバリウムの一部を、一価および三価の金属で置換し

た本発明の蛍光体により達成することができる。  
ここで、一価の金属とは、元素の周期律表においてⅠa族の第2～6周期に属するアルカリ金属であり、また三価の金属とは、元素の周期律表においてⅢ族の第3～6周期に属する金属のうち、賦活剤として用いるEuを除いた金属である。

すなわち、本発明の蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、Mは、Li、Na、K、Rb、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし；Lは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga、In、およびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属を表わし；Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし；そして、xは、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、yは、 $0 < y \leq 0.1$ なる条件を満たす数値である)

で表わされるバリウムの一部がアルカリ金属お

- 3) LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr, LiI, NaI, KI, RbI, およびCsIからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化物、
  - 4)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , および $\text{Tl}_2\text{O}_3$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属酸化物、
  - 5) HF, HCl, HBr, およびHIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化水素酸、および、
  - 6) 三価のユーロピウム化合物(たとえば、ハロゲン化ユーロピウム、酸化ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、硫酸ユーロピウム)、
- が用いられる。場合によっては、さらにハロゲン

および三価金属で置換された二価ユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体である。

上記の組成式(I)を有する本発明の蛍光体にX線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると、従来公知の二価ユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に比較して、明らかに高輝度の近紫外発光を呈する。また、組成式(I)を有する本発明の蛍光体に、紫外線、X線、電子線などの放射線を照射した後、450～800nmの波長領域の電磁波で励起すると、従来公知の二価ユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に比較して、明らかに強い輝度発光を呈する。

次に、本発明を詳しく説明する。

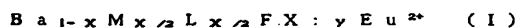
本発明の蛍光体は、たとえば以下に述べる製造方法によって製造される。

まず、蛍光体原料としては、

- 1)  $\text{BaF}_2$ 、
- 2)  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaBr}_2$ 、および $\text{BaI}_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化バリウム、

化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{X}'$ ；ただし $\text{X}'$ はF、Cl、Br、あるいはIである)などをフラックスとして使用してもよい。

上記の原料を用いて、化学量論的に



(ただし、M、L、X、x、およびyの定義は前述と同じである)

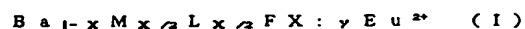
なる組成式(I)に対応する相対比となるように蛍光体原料の混合物を調製する。

蛍光体原料の混合物の調製は、まず上記4)の三価金属酸化物を、上記5)のハロゲン化水素酸に混合溶解し、次にこの溶液に、上記1)の弗化バリウム、2)のハロゲン化バリウム、3)のアルカリ金属ハロゲン化物、6)の三価のユーロピウム化合物、および蒸留水を添加することにより行なう。この混合物は泥濁液の形態で得られ、次いで、この泥濁液を十分に混ぜ合わせながら加熱乾燥して乾燥状態の混合物を得る。乾燥は、減圧乾燥、真空乾燥、あるいはその両方により行なうのが好ましい。次に、得られた混合物を乳鉢など

で微細に粉碎した後、その粉碎物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は600～1000℃の温度が適当である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量、焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5～12時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、あるいは、少量の酸化炭素を含む炭酸ガス雰囲気などの弱還元性の雰囲気を使用する。すなわち、その弱還元性の雰囲気によって、焼成過程において三価のユーロピウムを二価のユーロピウムに還元する。なお、上記の焼成条件で一度焼成した後、その焼成物を電気炉から取り出して放冷後粉碎し、そののちに焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ再焼成を行なってもよい。再焼成の際の焼成温度は500～800℃、そして、焼成時間は0.5～12時間が適当である。焼成雰囲気としては、上記の弱還元性雰囲気のほか、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの中性雰囲気を使用して

もよい。焼成後、得られた焼成物を微細に粉碎することにより、粉末状の本発明の蛍光体を得る。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

このような方法で製造された本発明の蛍光体は組成式(I)：



(ただし、Mは、Li、Na、K、Rb、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし；Lは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga、In、およびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属を表わし；Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし；そして、xは、 $10^{-2} \leq x \leq 0.5$ 、yは、 $0 < y \leq 0.1$ なる条件を満たす数値である)

で表わされるバリウムの一部がアルカリ金属および三価金属で置換された二価ユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体である。

上記の組成式(I)で表わされる本発明の蛍光体においては、X線などの放射線で励起した時の発光輝度の点から、MはLi、Na、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属、また、LはSc、Y、La、Gd、およびLuからなる群から選ばれる少なくとも一種の三価金属であるのが好ましい。また、xおよびyは、それぞれ、 $10^{-2} \leq x \leq 0.2$ 、および、 $10^{-2} \leq y \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であるのが特に好ましい。

上記の組成式(I)で表わされる本発明の蛍光体における、x値と発光輝度との関係を第1図のグラフに例示する。この第1図は、本発明の蛍光体の一例である組成式、



で表される蛍光体に、80KVpのX線を照射した時の瞬時発光の輝度と、蛍光体母体構成成分

の一つであるバリウムの一部と置換されたセシウムおよびガドリニウムの総置換量(x値)との関係を示すものである。

第1図から明らかのように、バリウムの一部を、或る範囲内で、一価のセシウムと三価のガドリニウムで置換することによって発光輝度が著しく増大する。そして、その置換量(x値)がおおよそ0.1の時に発光輝度は最大となるが、置換量が0.25を越えると発光輝度は、逆に著しく低下する。このような傾向は、組成式(I)のMおよびLを、前述の他の金属に変えた場合についても同様に現われる。また第1図は、本発明の蛍光体の一例の瞬時発光におけるx値と発光輝度との関係を示すものであるが、このような傾向は、本発明の蛍光体の輝度発光のx値と発光輝度についても同様に現われる。

以上述べたように、本発明の蛍光体は、従来の二価ユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に比較して、X線などの放射線で照射した時の瞬時発光の発光輝度が著しく増大するものであ

る。また、本発明の蛍光体は、放射線を照射したのちに450～800nmの波長領域の電磁波を照射した時の輝度発光の発光輝度についても、従来の二価ユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に比較して、顕著な増大が現われる。従って、本発明の蛍光体は、特に放射線増感紙用の蛍光体として、あるいは、放射線像変換パネル用の蛍光体としても非常に有用である。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

#### 〔実施例1〕

酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ ) 5gを臭化水素酸(HBr; 47重量%) 9.67ccに加えて溶解し溶液とした。得られた溶液に、臭化バリウム( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 77.41g、弗化バリウム( $BaF_2$ ) 50.92g、臭化セシウム( $CsBr$ ) 5.87g、臭化ユーロピウム( $EuBr_3$ ) 0.228g、および蒸留水( $H_2O$ ) 110ccを添加し、混合して泥濁液と

え溶解して溶液とした。得られた溶液に、臭化バリウム( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 90.95g、弗化バリウム( $BaF_2$ ) 50.92g、臭化セシウム( $CsBr$ ) 1.76g、臭化ユーロピウム( $EuBr_3$ ) 0.228g、および蒸留水( $H_2O$ ) 120ccを添加し、混合して蛍光体原料泥濁液とした。

上記の蛍光体原料泥濁液を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、組成式  $Ba_{0.97}Cs_{0.01}Gd_{0.01}FBr:0.001Eu^{2+}$  で表わされる粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム・セシウム・ガドリニウム蛍光体を得た。

#### 〔実施例3〕

酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ ) 10gを臭化水素酸(HBr; 47重量%) 19.34ccに加えて溶解して溶液とした。得られた溶液に、臭化バリウム( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 58.05g、弗化バリウム( $BaF_2$ ) 50.92g、臭化セシウム( $CsBr$ ) 11.74g、臭化ユーロ

ピウム( $EuBr_3$ ) 0.228g、および蒸留水( $H_2O$ ) 100ccを添加し、混合して、蛍光体原料泥濁液を調製した。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、炭酸ガス雰囲気中にて800℃の温度で1時間行なった。焼成が完了した後、焼成物を炉外に取り出して冷却した。得られた焼成物を粉碎したのち、その焼成物粉末を再びアルミナルツボに充填し、真空雰囲気中で600℃の温度で1時間の焼成(二次焼成)を行なった。二次焼成が完了した後、焼成物を冷却し、これを微細に粉碎して、粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム・セシウム・ガドリニウム蛍光体( $Ba_{0.9}Cs_{0.01}Gd_{0.01}FBr:0.001Eu^{2+}$ )を得た。

#### 〔実施例2〕

酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ ) 1.5gを臭化水素酸(HBr; 47重量%) 2.9ccに加

え溶解して溶液とした。得られた溶液に、臭化バリウム( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 90.95g、弗化バリウム( $BaF_2$ ) 50.92g、臭化セシウム( $CsBr$ ) 1.76g、臭化ユーロピウム( $EuBr_3$ ) 0.228g、および蒸留水( $H_2O$ ) 120ccを添加し、混合して、蛍光体原料泥濁液を調製した。

上記の蛍光体原料泥濁液を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、組成式  $Ba_{0.9}Cs_{0.01}Gd_{0.01}FBr:0.001Eu^{2+}$  で表わされる、粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム・セシウム・ガドリニウム蛍光体を得た。

#### 〔比較例1〕

臭化バリウム( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 96.76g、弗化バリウム( $BaF_2$ ) 50.92g、臭化ユーロピウム( $EuBr_3$ ) 0.228g、および蒸留水( $H_2O$ ) 120ccを混合して、蛍光体原料泥濁液を調製した。

上記の蛍光体原料泥濁液を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体( $BaFBr:0.001Eu^{2+}$ )を得た。

次に、実施例1、2、3、および比較例1で得

られた各々の蛍光体に、80KVpのX線を照射して瞬時発光の輝度を測定した。

その結果を第1表に示す。

第1表

	x	相対発光輝度
実施例1	0.1	290
実施例2	0.03	200
実施例3	0.2	152
比較例1	0	100

## 【実施例4】

酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ ) 10gを臭化水素酸( $HBr$ ; 47重量%) 19.34ccに加え溶解して溶液とした。得られた溶液に、臭化バリウム( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 146.93g、弗化バリウム( $BaF_2$ ) 96.74g、臭化ナトリウム( $NaBr$ ) 5.68g、臭化ユー

ロビウム( $BaF_2$ ) 96.74g、臭化ナトリウム( $NaBr$ ) 1.70g、臭化ユーロピウム( $EuBr_3$ ) 0.432g、および蒸留水( $H_2O$ ) 200ccを添加し、混合して蛍光体原料泥濁液とした。

上記の蛍光体原料泥濁液を用い、実施例4の方法と同様の操作を行なうことにより、組成式  $Ba_{0.97}Na_{0.015}Gd_{0.015}FBr:0.001Eu^{2+}$  で表わされる粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム・ナトリウム・ガドリニウム蛍光体を得た。

## 【実施例6】

酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ ) 20gを臭化水素酸( $HBr$ ; 47重量%) 38.67ccに加え溶解して溶液とした。得られた溶液に、臭化バリウム( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 110.28g、弗化バリウム( $BaF_2$ ) 96.74g、臭化ナトリウム( $NaBr$ ) 11.35g、臭化ユーロピウム( $EuBr_3$ ) 0.432g、および蒸留水( $H_2O$ ) 150ccを添加し、混合して

ロビウム( $EuBr_3$ ) 0.432g、および蒸留水( $H_2O$ ) 200ccを添加し、混合して泥濁液とした。この泥濁液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行ない、その乾燥物を乳鉢を用いて微細に粉砕して、均一な混合物とした。

次に、得られた蛍光体原料混合物を石英ボートに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は3%の水素を含む窒素雰囲気中で800℃の温度で1時間行なった。焼成が完了した後、焼成物を炉外に取り出して冷却し、これを微細に粉砕して、粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム・ナトリウム・ガドリニウム蛍光体( $Ba_{0.9}Na_{0.005}Gd_{0.005}FBr:0.001Eu^{2+}$ )を得た。

## 【実施例5】

酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ ) 3gを臭化水素酸( $HBr$ ; 47重量%) 5.8ccに加え溶解して溶液とした。得られた溶液に、臭化バリウム( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 172.92g、弗

蛍光体原料泥濁液を調製した。

上記の蛍光体原料泥濁液を用い、実施例4の方法と同様の操作を行なうことにより、組成式  $Ba_{0.9}Na_{0.1}Gd_{0.1}FBr:0.001Eu^{2+}$  で表わされる粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム・ナトリウム・ガドリニウム蛍光体を得た。

次に、実施例4、5、6で得られた各々の蛍光体に、80KVpのX線を照射して瞬時発光の輝度を測定した。

その結果を第2表に示す。また、第2表には、比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

第2表

	x	相対発光輝度
実施例4	0.1	150
実施例5	0.03	180
実施例6	0.2	120

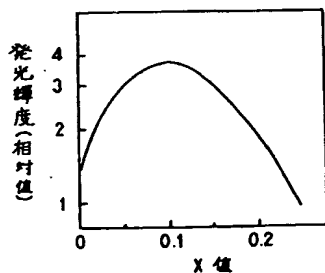


比較例 1      0                      100

【実施例 7】

酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 17.98 g を臭化水素酸 ( $\text{HBr}$ ; 47 重量%) 38.67 cc に加え溶解して溶液とした。得られた溶液に、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 110.28 g、弗化バリウム ( $\text{BaF}_2$ ) 96.74 g、臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 11.35 g、臭化ユーロビウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.432 g、および蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 150 cc を添加し混合した。得られた混濁液を 60℃ で 3 時間減圧乾燥した後、さらに 150℃ で 3 時間の真空乾燥を行ない、その乾燥物を乳鉢を用いて微細に粉砕して均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混濁液を用い、実施例 4 の方法と同様の操作を行なうことにより、組成式  $\text{Ba}_{0.8}\text{Na}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{FBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  で表わされる粉末状の二価ユーロビウム賦活弗化



第 1 図

特開昭58-206678(7)

臭化バリウム・ナトリウム・ランタン蛍光体を得た。

次に、実施例 7 で得られた蛍光体に 80KVp の X 線を照射して瞬時発光の輝度を測定した。

その結果を第 3 表に示す。また、第 3 表には、比較例 1 の蛍光体についての結果も併記した。

第 3 表

	x	相対発光輝度
実施例 7	0.2	118
比較例 1	0	100

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x/2\text{Gd}_x/2\text{FBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体における、セシウムおよびガドリニウムの総量 (x 値) と、80KVp の X 線で照射した時の発光輝度との関係を示す図である。

手続補正書

昭和 57 年 10 月 7 日

特許庁 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和 57 年 特 許 願 第 89875 号

2. 発明の名称      螢 光 体

3. 補正をする者

事件との関係      特許出願人

住 所      (520) 富士写真フイルム株式会社  
氏 名 (名称)      代表者 大 西 賢

4. 代 理 人

住 所      東京都新宿区四谷二丁目 4 番 1 号  
氏 名      (7467) 弁護士 藤 川 泰 男

5. 補正命令の日付      (自発)

6. 補正により増加する発明の数      なし

7. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補 正 の 内 容      別紙の通り

明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記の如く補正致します。

記

	補正前	補正後
(1) 9頁 6行目 から同頁 7行目	$Ce_2O_3$	$CeO_2$
(2) 9頁 12行目	三価金属	金属
(3) 10頁 11行目	三価金属	金属
(4) 11頁 8行目	炭酸ガス	二酸化炭素
(5) 15頁 14行目	9.67cc	9.67ccおよび蒸留水 ( $H_2O$ ) 110cc
(6) 15頁 18行目	臭化ユーロビウム	臭化ユーロビウム→および臭化ユーロビウム
(7) 15頁 19行目 から同頁 20行目	、および蒸留水 ( $H_2O$ ) 110cc	→ 削除
(8) 16頁 7行目	炭酸ガス	二酸化炭素を含む二酸化炭素
(9) 16頁 20行目	2.9cc	2.9ccおよび蒸留水 ( $H_2O$ ) 120cc
(21) 21頁 14行目	38.67cc	38.67ccおよび蒸留水 ( $H_2O$ ) 150cc
(22) 21頁 18行目 から同頁 19行目	臭化ユーロビウム	臭化ユーロビウム→および臭化ユーロビウム
(23) 21頁 20行目	、および蒸留水 ( $H_2O$ ) 150cc	→ 削除
(24) 23頁 6行目	38.67cc	38.67ccおよび蒸留水 ( $H_2O$ ) 150cc
(25) 23頁 10行目 から23頁 11行目	臭化ユーロビウム	臭化ユーロビウム→および臭化ユーロビウム
(26) 23頁 12行目	、および蒸留水 ( $H_2O$ ) 150cc	→ 削除

特開昭58-206678(8)

(10) 17頁 4行目 から同頁 5行目	臭化ユーロビウム→および臭化ユーロビウム
(11) 17頁 5行目 から同頁 6行目	および蒸留水 ( $H_2O$ ) 120cc → 削除
(12) 17頁 16行目	19.34cc → 19.34ccおよび蒸留水 ( $H_2O$ ) 100cc
(13) 17頁 20行目 から18頁 1行目	臭化ユーロビウム→および臭化ユーロビウム
(14) 18頁 1行目 から同頁 2行目	、および蒸留水 ( $H_2O$ ) 100cc → 削除
(15) 19頁 16行目	19.34cc → 19.34ccおよび蒸留水 ( $H_2O$ ) 200cc
(16) 19頁 20行目 から20頁 1行目	臭化ユーロビウム→および臭化ユーロビウム
(17) 20頁 14行目 から同頁 2行目	、および蒸留水 ( $H_2O$ ) 200cc → 削除
(18) 20頁 18行目	5.8cc → 5.8ccおよび蒸留水 ( $H_2O$ ) 200cc
(19) 21頁 24行目	臭化ユーロビウム→および臭化ユーロビウム
(20) 21頁 34行目 から同頁 4行目	、および蒸留水 ( $H_2O$ ) 200cc → 削除

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.